

09/511,316



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
in this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 2月24日

願番号
Application Number:

平成11年特許願第045856号

願人
Applicant(s):

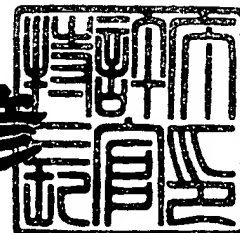
株式会社豊田中央研究所

RECEIVED
MAY - 4 2000
TC 1700 MAIL ROOM

2000年 3月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



【書類名】 特許願

【整理番号】 TCM98332

【提出日】 平成11年 2月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 41/18

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株
 株式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 ▲斎▼藤 康善

【特許出願人】

 【識別番号】 000003609

 【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

 【代表者】 上垣外 修己

【代理人】

 【識別番号】 100095669

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 上野 登

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 042000

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ金属含有ニオブ酸系圧電材料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $(ANbO_3)$ で表される (A: アルカリ金属) 固溶体に CuO、Li、Ta より選択された1種又は2種以上の物質を添加してなることを特徴とするアルカリ金属含有ニオブ酸系圧電材料組成物。

【請求項2】 組成式 $K_{1-x}Na_xNbO_3$ (但し、 $x=0\sim0.8$) で表される固溶体に CuO を 0.001~5 モル% 添加してなることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ金属含有ニオブ酸系圧電材料組成物。

【請求項3】 組成式 $Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}(Nb_{1-z}Ta_z)O_3$ (但し、 $x=0.05\sim0.2$ 、 $y=0\sim0.8$ 、 $z=0.1\sim0.4$) 固溶体に Li 及び Ta を添加し、これらの元素が前記固溶体に置換固溶されてなることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ金属含有ニオブ酸系圧電材料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ニオブ酸系圧電材料組成物に関し、更に詳しくは、自動車用エンジンのノッキングセンサ等に用いられるアルカリ金属含有ニオブ酸系圧電材料組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、自動車用エンジンのノッキングセンサ等には圧電材料が用いられている。圧電材料は、大きく分類して鉛系物質を含有するものと鉛系物質を含有しないものとに分けられ、これらはその用途に応じて選択して用いられることになる。ところで、既知のように鉛は有害物質であり、この鉛系物質を含有する圧電材料も有害物質を含有することになり、その取扱いや用途等には留意を要することになる。そこで、鉛系物質等の有害物質を含有することなく高特性を備える圧電材料が要求されることになる。

【0003】

例えば、前記鉛系物質を含まない圧電材料には、ニオブ酸 (NbO_3) 系の材料に各種の副成分を添加することによって材料の焼結性を高めることによって材料を高密度化させて経時安定性を高めんとするものが知られている。このように焼結性が高まると、材料の成分や相が緻密化し高密度化することができる。そのため、電気機械結合係数や機械的品質係数が比較的高く得られる。又、有害物質を含まないことから安全性が高く、圧電特性及び安定性が高い圧電材料が得られることになる。

【0004】

このようなニオブ酸系の材料に添加する副成分には多様なものが用いられる。例えば、特開昭50-47193号公報には組成式 $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ で構成される組成物に酸化マンガンを追加するものが開示され、又、特公昭60-52098号公報には、一般式 $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ($0.02 \leq x \leq 0.30$) で構成される組成物に酸化アルミニウムを0.02~2.0重量%、酸化鉄を0.001~0.019重量%の範囲で添加するものが開示されている。これらは、共に材料の焼結性を促進させることによって相対密度を高密度化させ、これによって電気機械結合係数を向上させ機械的強度が大きい材料を得るというものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記ニオブ酸系の圧電材料は、優れた特性を有するものの材料の焼結性や高温に対する温度安定性、経過日数に伴う材料特性の低下を示す経時安定性といった温度特性に劣る。そのため、材料を再結晶温度以上で成形し且つ加圧する（ホットプレス法）をもって作製される。ホットプレス法は、材料を通常圧力で成形し焼結する、いわゆる常圧焼結法に比べて低温で高密度の焼結体を得られるが、製造コストが高く、又、大きな焼結体を製造できないという問題がある。そのため、ホットプレス法をもって作製した材料は、副成分の作用によって焼結性が向上し高密度化されるものの、温度安定性や経時安定性については十分なものではなく、又、作製コストが高いといった問題があった。

【0006】

そこで本発明の解決しようとする課題は、鉛系材料を含有しないニオブ酸系圧電材料において、その温度特性や経時安定性を向上させるべく置換固溶化剤を見出すと共に、その作製方法においては、既存の常圧焼結法でもって作製可能なニオブ酸系圧電材料組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

この課題を解決するために、本発明に係るニオブ酸系圧電材料組成物は、組成式 (A Nb O_3) で表される (A : アルカリ金属) 固溶体に Cu O 、 Li 、 Ta より選ばれた 1 種又は 2 種以上の物質を添加してなることを要旨とするものである。そして、前記選択して添加する物質には、1 つの実施態様として請求項 2 に記載の発明のように、組成式 $\text{K}_{1-x} \text{Na}_x \text{Nb O}_3$ (但し、 $x = 0 \sim 0.8$) で表される固溶体に Cu O を 0.001 ~ 5.0 モル% 添加するものが挙げられる。

【0008】

これによって Cu O が固溶体の焼結助剤として作用し相対密度の向上が図れることから、特性のよい材料が得られる。更に、 Cu O は固溶体中のドメインに作用してドメインを安定させる効果を有することから、経時安定性が向上が図れ、これについても特性のよい圧電材料を提供することができる。但し、この場合に添加する Cu O の添加量が 0.001 モル% 以下だと焼結助剤として作用せず、又 5.0 モル% 以上だと特性が低下するといった問題がある。よって、最適量は 0.001 ~ 5.0 モル% である。

【0009】

また、前記選択して添加する物質には、別の実施態様として請求項 3 に記載の発明のように、組成式 $\text{Li}_x (\text{K}_{1-y} \text{Na}_y)_{1-x} (\text{Nb}_{1-z} \text{Ta}_z) \text{O}_3$ (但し、 $x = 0.05 \sim 0.2$ 、 $y = 0 \sim 0.8$ 、 $z = 0.1 \sim 0.4$) で表される固溶体に Li 及び Ta を添加するものが挙げられる。 Li は焼結する際に液相焼結することから焼結助剤として作用し、又、 Ta は固溶体中のドメインに作用してドメインを安定化させると共に誘電損失も安定化する。これらの作用に

よって特性のよい圧電材料を提供することができる。そして、この場合のLiの添加量は5モル%以下でも20モル%以上でも圧電特性を低下させるといった問題があった。よって最適量は5～20モル%である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

先ず本発明における試料の製造工程を説明する。尚、製造に用いる焼結法は常圧焼結、加圧焼結のどちらでもよく、加熱方法についても電気炉加熱、マイクロ波加熱、高周波誘導加熱、赤外線加熱等の全ての加熱方法が可能である。又、焼結時の状態についても酸素フロー内、空気中のどちらで行ってもよい。そこで本実施例においては、セラミックス材料を製造するときに用いられる既存の常圧焼結法を用いて酸素フロー（酸素5%～100%）内とした。以下にその実施例及び製造した試料の測定結果から特性について説明する。

【0011】

（実施例1）

組成式 $K_{1-x}Na_xNbO_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$) にて構成される基試料にCuOを添加して本発明試料（第一試料：KNN-CuO）を製造した。原材料は純度99%以上の K_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 Nb_2O_5 の各粉末を $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ の組成式となるように配合し、合計50gの秤量物を得た。そしてアセトンを用いてボールミルで20時間混合し、この混合粉末を乾燥させた後に900℃で5時間仮焼を行い、これを解砕して#60メッシュのふるいにより整粒して $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ の結晶相を有する粉末を作成した。

【0012】

次に、前記 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ の結晶粉末1モルに対して0.01モルのCuOを添加し、再度アセトンを用いて再度ボールミルでもって20時間混合した後粉碎し、これを#60メッシュのふるいをもって平均粒径0.3～0.4ミクロンの粉末に粉碎した。この粉碎した粉末にポリビニルブチラールを2W%加えて乾燥させ、#60メッシュのふるいをもって整粒し、2ton/cm²の1軸プレスでもって直径18mm、厚さ約2mmのプレス体を作製した。

【0013】

そして前記プレス体を酸素0.3 L/minのフロー中において昇温速度5℃/minで600℃まで上昇させて1時間保持し、前記昇温速度と同速度をもって1050℃まで加熱して更に1時間保持した。そして今度は5℃/minで室温（約25℃）まで冷却し焼結体を作製した。次に、この焼結体を厚さ1 mm、直径15 mmに研削、研磨、加工した後、Au電極をスパッタ法でもって円盤状試料の上下面にコーティングして蒸着し、100℃のシリコンオイル中で3 KV/mmの電界を10分間印可して分極処理し圧電性を付与した。こうしてできあがった試料を1時間放置した後、その各種特性を測定した。

【0014】

こうして製造した第一試料（KNN-CuO）の分極後1時間経過した段階での測定結果を表1に示し、同試料の分極後28日経過した段階での測定結果を表2に各々示す。又、これらの測定結果の比較対照を行うために、CuOを添加していない基試料（KNN）の測定結果も合わせて示す。

【0015】

【表 1】

KNN-CuOの測定結果(分極後1時間)

	本発明品(第一試料)	比較品(基試料)	
試料名	KNN-CuO	KNN	
組成式	$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 + 0.01\% CuO$	$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$	
測定項目			
相対密度(%)	98.8	96.2	★
圧電特性			
電気機械結合係数(k _p)	0.389	0.334	★
圧電定数(d ₃₁ pm/V)	29.2	37.6	
圧電定数(d ₃₃ pm/V)	96.2	115	
圧電定数(g ₃₁ 10 ⁻³ V _m /N)	13.92	9.90	★
圧電定数(g ₃₃ 10 ⁻³ V _m /N)	46.1	30.3	★
弾性特性			
機械的品質係数(Q _m)	1408.2	100.6	★
誘電特性			
誘電率(E _{33t})	237	429	
誘電損失(tan δ)	0.0045	0.0356	★
相転移温度			
キュリー温度(°C)	415	415	
温度変化率			
誘電率(%/-50~100°C)	27	93	★
抵抗率(Ω・cm)	1.32E+13	7.67E+10	★

(注) ★: CuOにより向上している特性

【表 2】

KNN-CuOの測定結果 (分極後 2 8 日)

	本発明品 (第一試料)	比較品 (基試料)	
試料名	KNN-CuO	KNN	
組成式	$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ + 0.01% CuO	$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$	
測定項目			
相対密度 (%)	98.8	96.2	★
圧電特性			
電気機械結合係数 (k p)	0.377	0.329	★
圧電定数 (d 3 1 p m/V)	27.8	38.6	
圧電定数 (d 3 3 p m/V)	96.7	115	
圧電定数 (g 3 1 10-3V m/N)	13.59	9.30	★
圧電定数 (g 3 3 10-3V m/N)	46.1	30.3	★
弾性特性			
機械的品質係数 (Q m)	1661.9	85.6	★
誘電特性			
誘電率 (E 3 3 t)	231	470	
誘電損失 (tan δ)	0.0045	0.0890	★
相転移温度			
キュリー温度 (°C)	415	415	
温度変化率			
誘電率 (%/-50~100°C)	27	93	★
抵抗率 (Ω · cm)	1.32E+13	7.67E+10	★

(注) ★ : CuOにより向上している特性

測定項目としては、相対密度(%)の他、径方向振動における電気機械結合係数(k_p)、機械的品質係数(Q_m)、電圧出力圧電係数(g_{31} , g_{33})、電荷出力圧電係数(d_{31} , d_{33})、誘電率($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ (1kHzでの値))、誘電損失($\tan\delta$ (1kHzでの値))等を挙げた。

【0018】

尚、この試料の測定及び評価には日本電子材料工業界標準規格EMAS-6007の共振反共振法を用いた。尚、強誘電性から常誘電性への相転移温度を示すキュリー温度(キュリー点)は誘電率が最も高いときの温度をもって決定した。又、室温放置における経時安定性は1kHzに対する比誘電率と誘電損失より測定し、抵抗率は2端子I-V法により電圧印加30分後の電流測定値及び電圧値から測定した。

【0019】

前記表1に示すように、分極後1時間の第一試料(KNN-CuO)と基試料(KNN)との測定結果を比較すると、本発明品の第一試料によれば、相対密度が上がっている他、圧電特性としての電気機械結合係数(k_p)、圧電定数(g_{31} , g_{33})、弾性特性としての機械的品質係数(Q_m)が格段に高い値を示している。又、誘電特性としての誘電損失($\tan\delta$)も少なく、温度変化に対する誘電率(%/-50~100℃)や、抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)も低い値を示していることが分かる。

【0020】

また、表2に示すように、分極後28日の前記第一試料(KNN-CuO)と基試料(KNN)との測定結果においても表1に示したと同じ測定結果が向上していることが分かる。又、向上した測定結果は分極後28日が経過しても大きな変動が見られないことから、CuOが各々の特性に作用し、更に経時安定性にも作用することが確認された。

【0021】

図1は、前記第一試料(KNN-CuO)及び基試料(KNN)における焼結温度と密度の関係を示したグラフである。これによると、第一試料は全ての焼結温度に亘って高密度化し、焼結温度1050℃前後~1125℃前後が最も高密

度であることが分かる。これはCuOは1025℃に融点を持つことから1050℃～1125℃前後で液相が生じ、液体流動によって結晶の固相粒子間を埋める（又は置換する）ことによって緻密化し、密度が上昇するためである。このことから、CuOが試料を高密度化する焼結助剤として作用することが確認された。

【0022】

図2は、一定温度（室温25℃）下における誘電率の変化を経過日数毎に示したグラフである。このグラフによると基試料（KNN）の誘電率は徐々に値が増加するのに対して、第一試料（KNN-CuO）の誘電率は、ほぼ安定していることが分かる。更に図3に示すように、前記基試料の誘電損失は経過日数に伴って増加するのに対して、前記第一試料は安定化傾向にある。そして又、図4に図示するように、温度に対する誘電率も第一試料の方が低いことが分かる。

【0023】

これは、CuOが試料の結晶中に置換固溶することによって結晶中のドメインをピン止めして固定するように作用するためである。一般にドメインが移動すると誘電損失が大きくなることが知られている。そのため、ドメインを固定することによって誘電損失を安定化すると同時に、機械品質係数（ Q_m ）の向上が図れることになる。又、圧電定数 d を変化させることなく誘電率を低下させるため圧電定数 g が大きく向上する。このことから、焼結性がよく経過日数に対する経時安定性の高い材料が既存の常圧焼結法をもって得られることが確認された。

【0024】

また図示しないが、このCuOの添加量は0.001モル%～5.0モル%の範囲内で添加すると圧電定数 g が向上すると共に経時安定性が向上し、中でも0.4モル%～2.0モル%の範囲内では焼結助剤として作用する。但し前記添加量よりも少ない場合には焼結助剤として作用せず、多い場合には特性の低下が見られる。以上により、該酸化銅の添加量は1モル%程度が適量と思われる。

【0025】

次に、組成式 $K_{1-x}Na_xNbO_3$ （ $0 \leq x \leq 0.8$ ）にて構成される基試料にLiとTaを添加した試料（第二試料）について説明する。

【0026】

(実施例2)

本実施例2に用いる試料(第二試料: KNN-LT)には、各々純度99%以上の LiCO_3 、 K_2CO_3 、 NaHCO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 を用いる。これらの各粉末を $(\text{Li}_{0.1}\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.45})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$ の組成式になるように配合し、合計50gの秤量を得た。そして、前記実施例1に示した製造工程と同様に製造する。尚、この製造工程は実施例1にて既述していることから、その説明については割愛する。

【0027】

そして、前記第二試料(KNN-LT)の分極後1時間経過した段階での測定結果を表3に示し、分極後28日経過した段階での測定結果を表4に示す。又同時に、Li及びTaを添加していない基試料(KNN)の測定結果の各々示す。この試料の測定及び評価には、前記実施例1と同様に共振反共振法を用い、キュリー温度については誘電率が最も高い時の温度をもって決定した。

【0028】

【表 3】

KNN-LT の測定結果 (分極後 1 時間)

	本発明品 (第二試料)	比較品 (基試料)
試料名	KNN-LT	KNN
組成式	$[(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.9}Li_{0.1}](Na_{0.5}Ta_{0.5})O_3$	$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$
測定項目		
相対密度 (%)		96.2
圧電特性		
電気機械結合係数 (k _p)	0.307	0.334
圧電定数 (d ₃₁ p _m /V)	36.3	37.6
圧電定数 (d ₃₃ p _m /V)	104	115
圧電定数 (g ₃₁ 10 ⁻³ V _m /N)	6.57	9.90
圧電定数 (g ₃₃ 10 ⁻³ V _m /N)	11.9	30.3
弾性特性		
機械的品質係数 (Q _m)	273.4	100.6
誘電特性		
誘電率 (E ₃₃ t)	624	429
誘電損失 (tan δ)	0.0071	0.0356
相転移温度		
キュリー温度 (°C)	380	415
相転移温度 (Ortho→Tetra)	なし	210
温度変化率		
誘電率 (%/-50~100°C)		93
抵抗率 (Ω・cm)	3.15E+10	7.67E+10

(注) ★: Li、Ta により向上している特性

【表 4】

KNN-LTの測定結果（分極後28日）

	本発明品 (第二試料)	比較品 (基試料)
試料名	KNN-LT	KNN
組成式	$\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.9}Li_{0.1}\}$ $(Na_{0.8}Ta_{0.2})O_3$	$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$
測定項目		
相対密度 (%)		96.2
圧電特性		
電気機械結合係数 (k _p)	0.290	0.329
圧電定数 (d ₃₁ pm/V)	33.4	38.6
圧電定数 (d ₃₃ pm/V)	104	115
圧電定数 (g ₃₁ 10 ⁻³ V _m /N)	6.23	9.30
圧電定数 (g ₃₃ 10 ⁻³ V _m /N)	11.6	30.3
弾性特性		
機械的品質係数 (Q _m)	360.1	85.6
誘電特性		
誘電率 (E ₃₃ t)	606	470
誘電損失 (tan δ)	0.0070	0.0890
相転移温度		
キュリー温度 (°C)	380	415
相転移温度 (Ortho→Tetra)	なし	210
温度変化率		
誘電率 (%/-50~100°C)		93
抵抗率 (Ω・cm)	3.15E+10	7.67E+10

(注) ★: Li、Taにより向上している特性

前記表 3 に示すように、分極後 1 時間の第二試料 (KNN-LT) と基試料 (KNN) との測定結果を比較すると、比快適品質係数 (Q_m) に向上が見られる他、圧電特性に大きな向上は見られないものの、誘電損失 ($\tan \delta$)、相転移温度 (Ortho \rightarrow Tetra)、誘電率 ($\% / -50 \sim 100^\circ\text{C}$) といった温度特性がよいことが分かる。また表 4 に示すように、分極後 28 日経過後の測定結果においても、前記表 3 に示した測定結果と大差は見られない。よって Li 及び Ta が温度特性に作用し、又経時安定性にも作用することが確認された。

【0031】

図 5 は、前記第二試料 (KNN-LT) 及び基試料 (KNN) における密度と焼結温度の関係を示したグラフである。これによると前記第二試料が高密度化していることが分かる。これは、通常材料の焼結が固相焼結で行われるのに対して、添加した Li 酸化物の成分や相が焼結温度の上昇に伴って液状化し、該液状化成分と他材料の液状化せずに固体化した成分や相とが共存して焼結する状態 (液相焼結) が生じるためである。これによって材料の高密度化が図れることになる。

【0032】

図 6 は、一定温度 (室温 25°C) 下における誘電率と経過日数の関係を示したグラフである。図示するように、前記第二試料の方が高い誘電率であるものの、その値は日数が経過してもほぼ安定した値を有していることから、経時安定性はよいことが確認された。又、図 7 は、一定温度 (室温 25°C) 下における誘電損失と経過日数の関係を示したグラフである。このグラフによると、第二試料 (KNN-LT) は日数の経過に関わらず安定した値を保っていることが分かる。これは Ta が結晶中のドメインをピン止めする役割を果たすためである。既述したようにドメインの移動は誘電損失の増加に起因することから、ドメインを固定することによって誘電損失を低くし安定した値が得られる。

【0033】

図 8 は、前記第二試料 (KNN-LT) 及び基試料 (KNN) における誘電率と温度の関係を示したグラフである。図示するように、前記第二試料には中間転移相 (210°C 前後) がなくなり、ほぼ安定した誘電率が得られることが確認さ

れた。これは、 Li を 5.0 モル%以上添加すると結晶相が斜方晶から正方晶に転移するためであり、これによって中間転移相がなくなり温度特性が安定化するものと考察される。

【0034】

また図示しないが、前記 Li は添加量 5.0 モル%～20 モル%の間で焼結助剤として作用し材料を高密度化するが、20 モル%以上では $LiNbO_3$ が生じて混合相となることから、圧電特性が低下することが確認されている。

【0035】

図9は Li の添加量を一定 (10 モル%) とし、 Ta を各々 10 モル%、20 モル%、30 モル%、0 モル%添加した場合の誘電率と誘電損失の経過日数における変化を示したグラフ ((a) 誘電率と経過日数、(b) 誘電損失と経過日数) である。(a) に図示するように、経過日数に対する誘電率は、日数が経過するに連れて Ta 添加量 10 モル%、0 モル%においてはその値が高く不安定であるのに対して、 Ta 添加量 20 モル%及び 30 モル%において値が安定していることが分かる。

【0036】

そして図9 (b) に示すように、誘電損失においても Ta 添加量 20 モル%及び 30 モル%における値は低く安定し、又これらは、ほぼ同程度の値を得ていることが分かる。これにより、 Ta 添加量は 20 モル%及び 30 モル%程度がよく、経時安定性がよいことが確認された。

【0037】

図10及び図11は、前記図9に示した Ta の添加量別に圧電特性 (図10 (a) 電気機械結合係数、(b) 圧電定数 (g_{31})、(c) 圧電定数 (g_{31})) と、誘電特性 (図11 (a) キュリー温度、(b) 誘電率、(c) 誘電損失) を示したグラフである。図10 (a) に示すように、電気結合係数は Ta 添加量 10 モル%以上ではほぼ同程度の値を得ており、又、(b) に示す圧電定数 (d_{31}) においては Ta 添加量 10 モル%程度が最も高い値を得ている。そして (c) に示す圧電定数 (g_{31}) では Ta 添加量 10 モル%以上においては、ほぼ同程度の値を示していることが確認された。

【0038】

また、図11(a)に示すように、キュリー温度についてはT a添加量0モル%が最も高く、以降T a添加量が増加する毎に低下する傾向が見られる。そして、(b)に示すように誘電率についてはT a添加量10モル%を境にT aの添加量増加に伴って徐々に低下し、更に(c)に示す誘電損失は、T a添加量0モル%で最も高い値を示し、T a添加量20モル%及び30モル%ではほぼ安定した低値を示すことが確認された。

【0039】

このようにT a添加量10モル%～30モル%での測定結果を示したが、ここで、T a添加量が40モル%以上になるとキュリー温度が300℃以下となることから、逆に温度特性が劣化することが確認されている。これらの結果から、T a添加量は20モル%程度が最も温度安定性に作用すると考察される。

【0040】

本発明は、上記した実施例に何等限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記実施例においてはアルカリ金属系材料として組成式 $(K_x Na_x) NbO_3$ にて構成される材料を用いたが、他材料及びその添加物を変更することも可能である。これによって焼結性及び経時安定性、温度安定性の高い材料を製造することが可能となる。

【0041】

【発明の効果】

本発明に係るニオブ酸系圧電材料によれば、組成式 $(ANbO_3)$ で表される(A:アルカリ金属)固溶体にCuO、Li、Taより選択された1種又は2種以上の物質を添加し、このうち1つの実施例として請求項2に記載の発明のように、組成式 $K_{1-x} Na_x NbO_3$ (但し、 $x=0\sim0.8$)で表される固溶体にCuOを0.001～5モル%添加するとCuOの焼結助剤作用によって材料を高密度化できる。また更に、CuOの置換固溶作用によって誘電損失低下を防ぐことから、経時安定性がよく、優れた圧電特性が得られる。そして、鉛系材料を含有しないことから、安全性が高く且つ高性能を有する材料を製造することが可能となる。

【0042】

また別の実施態様としては、請求項3に記載の発明のように、組成式 $\text{Li}_x (\text{K}_{1-y} \text{Na}_y)_{1-x} (\text{Nb}_{1-z} \text{Ta}_z) \text{O}_3$ (但し、 $x=0.05\sim0.2$ 、 $y=0\sim0.8$ 、 $z=0.1\sim0.4$) Li 、 Ta を添加することによって、 Li が焼結助剤として材料の高密度化に作用し、 Ta が固溶体中のドメインに作用して誘電損失の減少及び誘電損失率の向上が図れ、経時安定性及び温度安定性のよい材料を得ることができる。そしてこれらも鉛系材料を含有しなことから、広い用途に使用することができる。

【0043】

【図面の簡単な説明】

【図1】

本実施例1における焼結温度と密度の関係を示したグラフである。

【図2】

実施例1における誘電率と経過日数の関係を示したグラフである。

【図3】

実施例1における誘電損失と経過日数との関係を示したグラフである。

【図4】

実施例1における誘電率と温度の関係を示したグラフである。

【図5】

実施例2における密度と焼結温度の関係を示したグラフである。

【図6】

実施例2における誘電率と経過日数の関係を示したグラフである。

【図7】

実施例2における誘電損失と経過日数の関係を示したグラフである。

【図8】

実施例2における誘電率と温度の関係を示したグラフである。

【図9(a)、(b)】

異なる Ta 添加量における誘電率と誘電損失の変化を経過日数で示したグラフである。

【図 1 0 (a)、(b)、(c)】

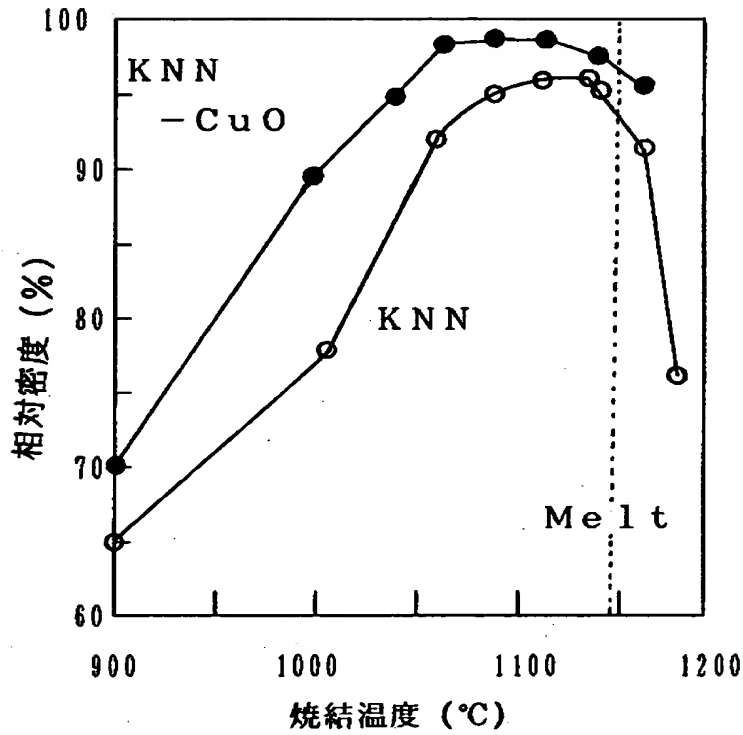
図 9 に示した異なる T_a の添加量における圧電特性の変化を示したグラフである。

【図 1 1 (a)、(b)、(c)】

図 9 に示した異なる T_a の添加量におけるキュリー温度、誘電率、誘電損失を示したグラフである。

【書類名】 図面

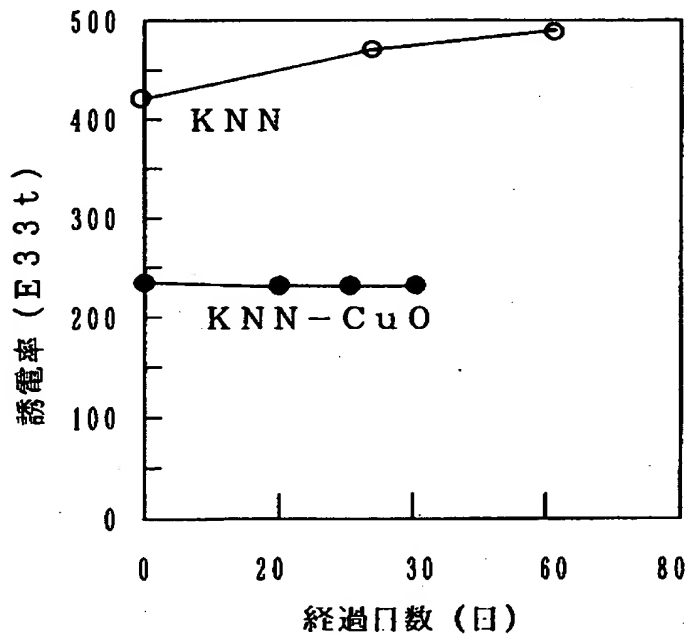
【図 1】



KNN : $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$

KNN-CuO : $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 + 1.4\% CuO$

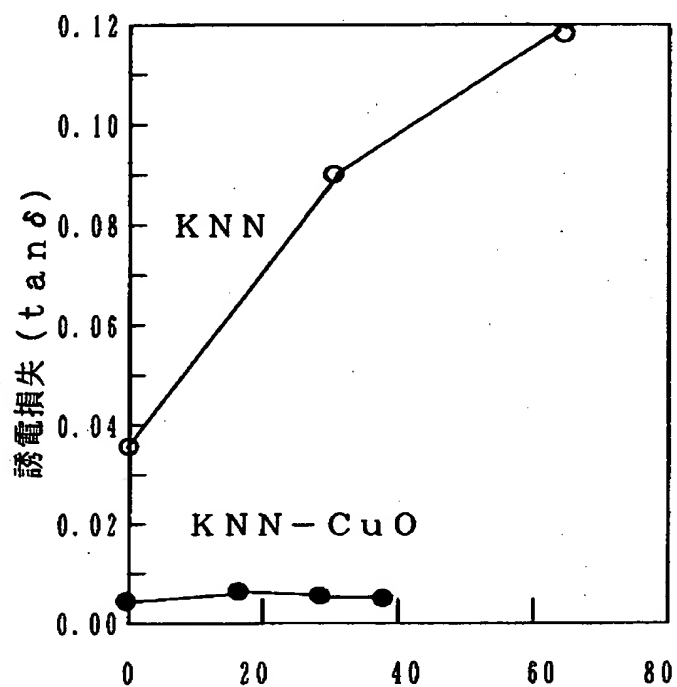
【図2】



KNN : $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$

KNN-CuO : $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 + 1\text{at}\% \text{CuO}$

【図3】

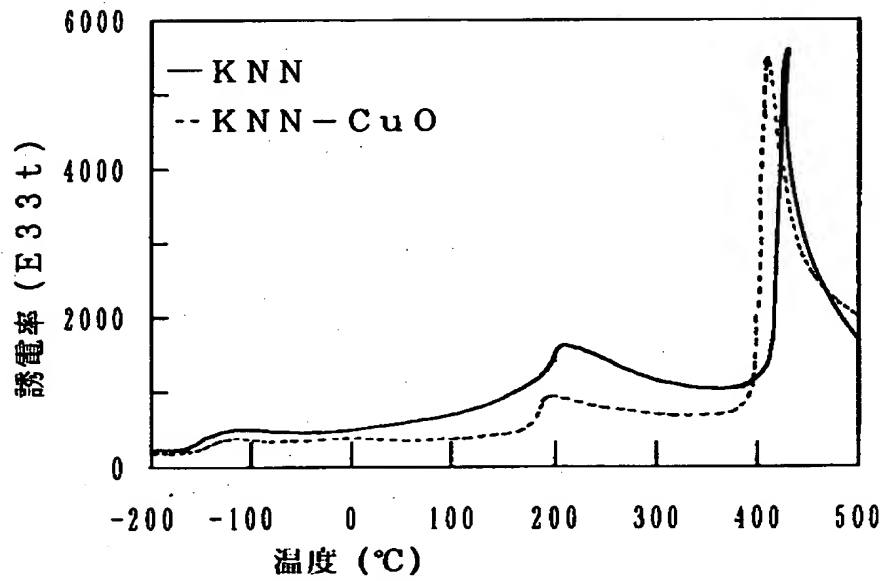


経過日数 (日)

KNN : $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$

KNN-CuO : $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 + 1 \text{ mol\% CuO}$

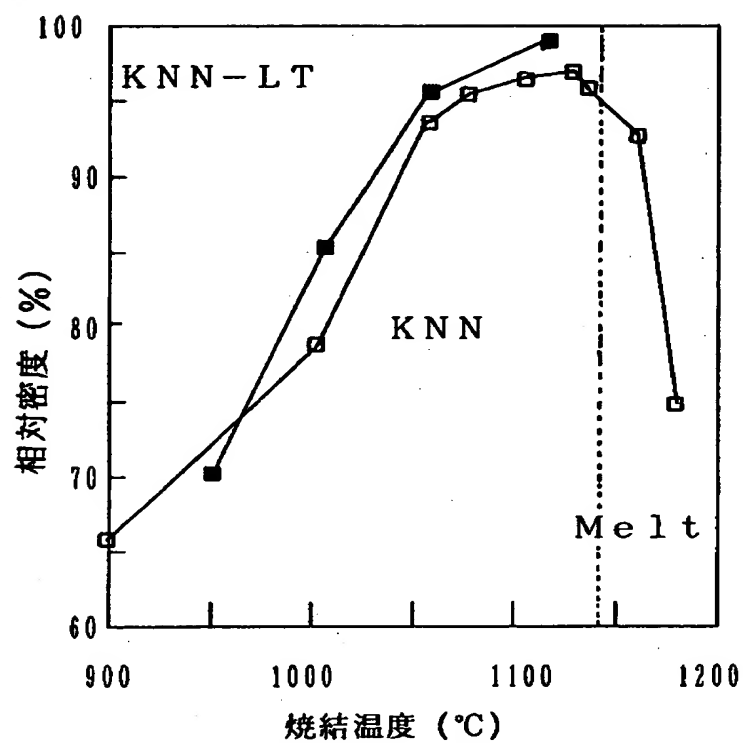
【図4】



KNN : $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$

KNN-CuO : $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 + 1 \text{ wt\% CuO}$

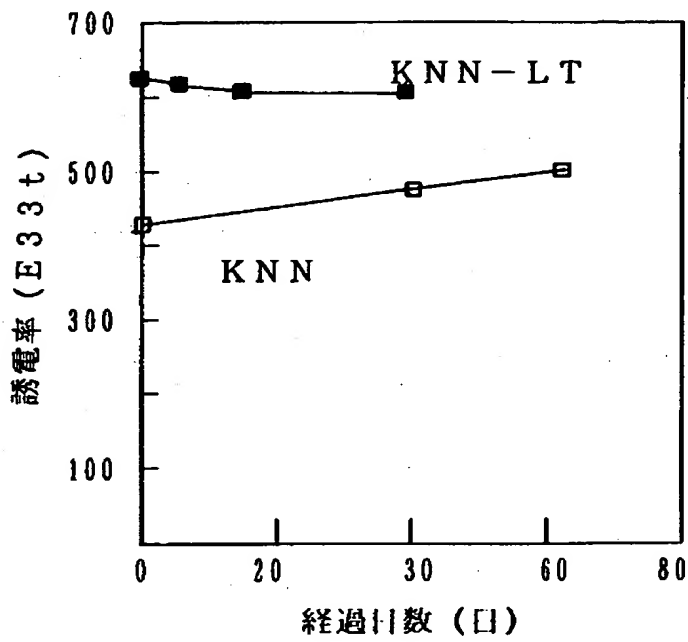
【図5】



KNN : $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$

KNN-LT : $\{(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.9}\text{Li}_{0.1}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$

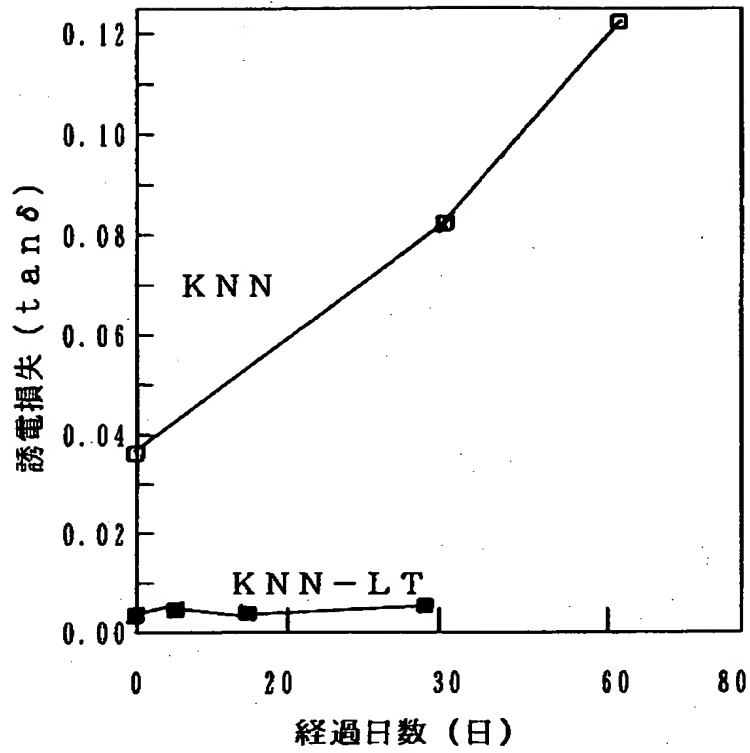
【図 6】



KNN : $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$

KNN-LT : $\{(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.9}\text{Li}_{0.1}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$

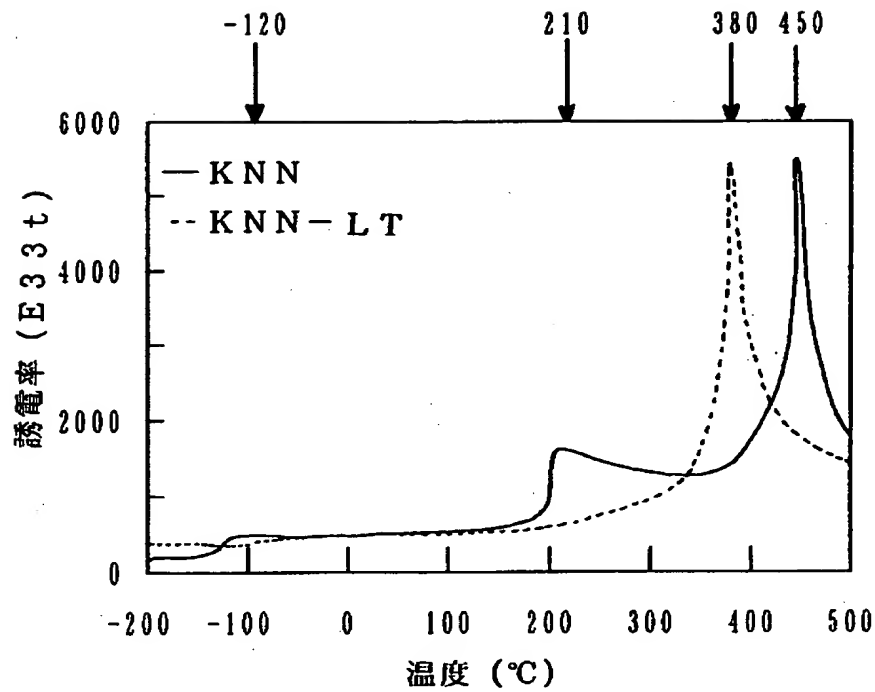
【図 7】



KNN : $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$

KNN-LT : $\{(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.9}\text{Li}_{0.1}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$

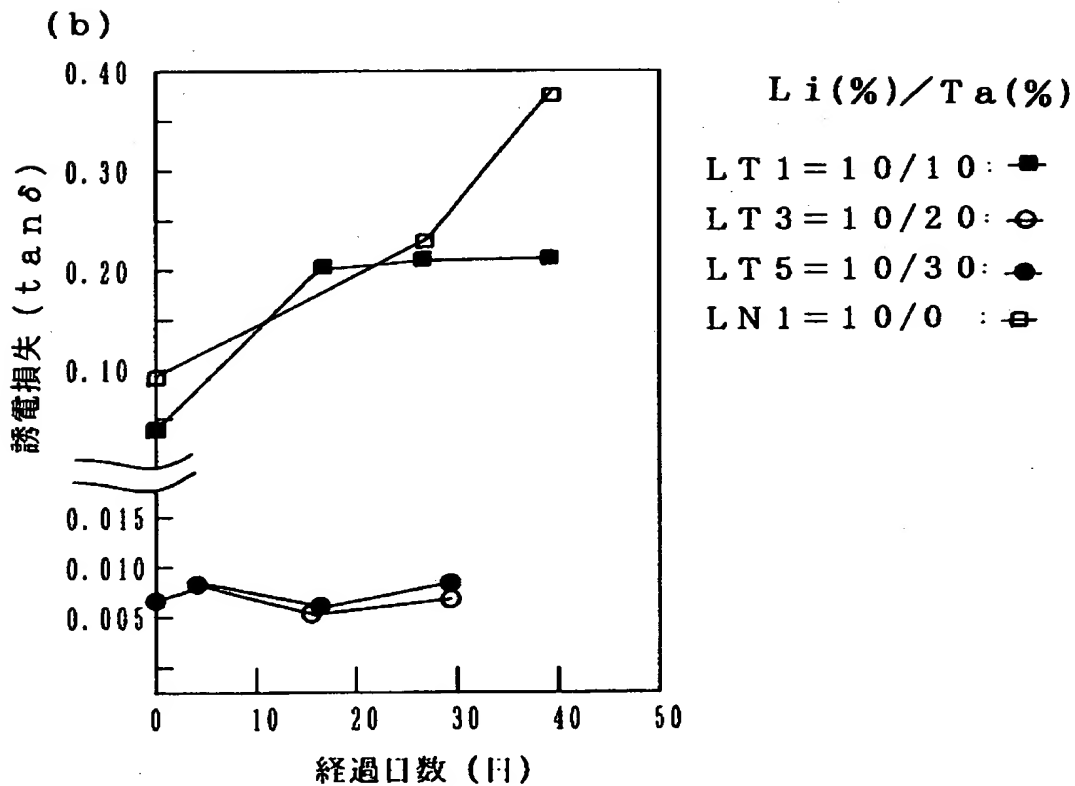
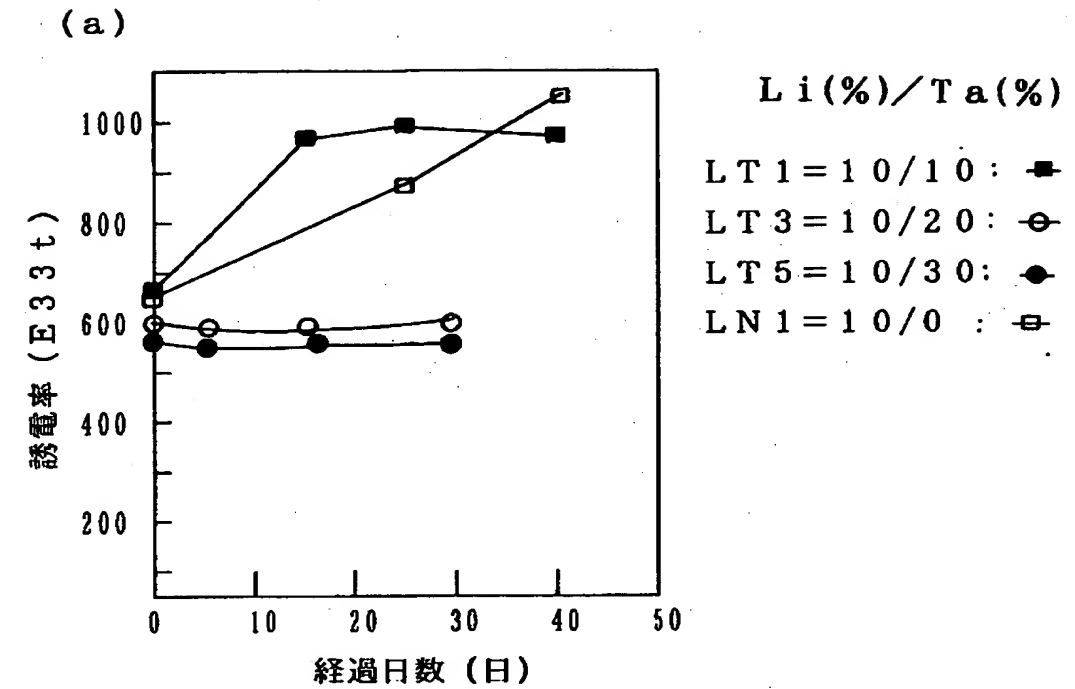
【図 8】



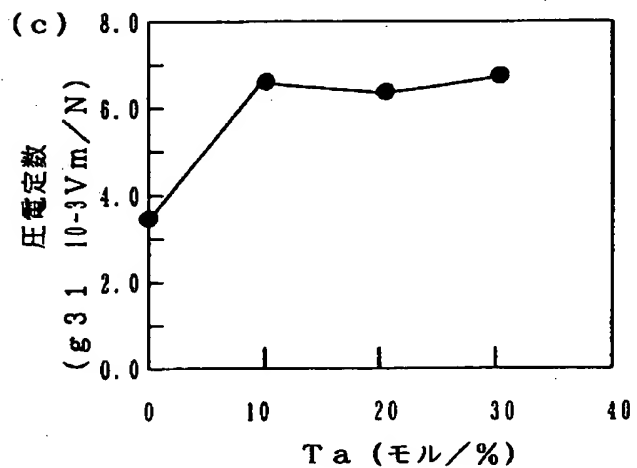
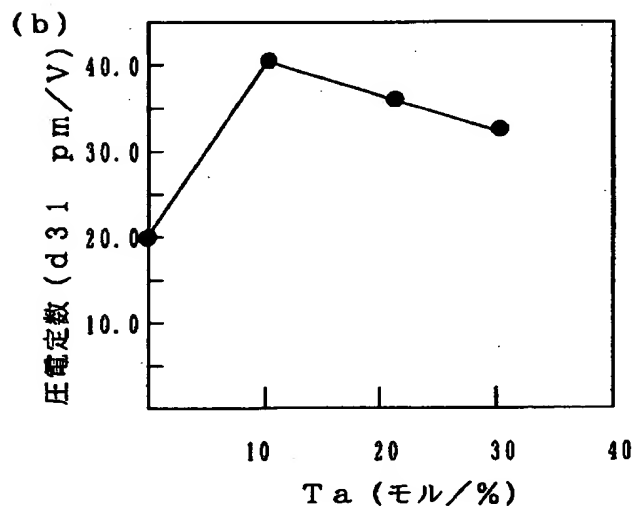
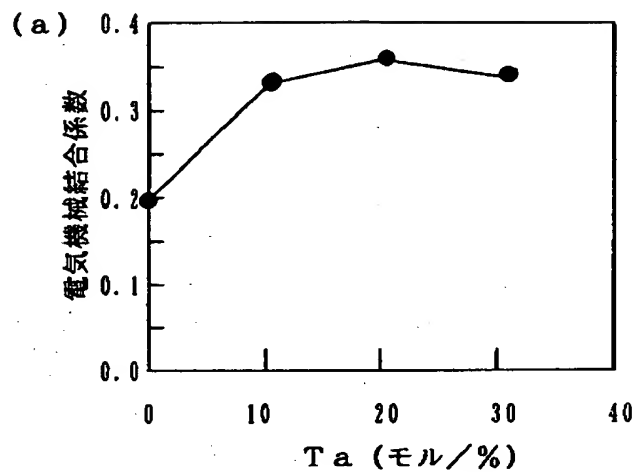
KNN : $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$

KNN-LT : $\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.9}Li_{0.1}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$

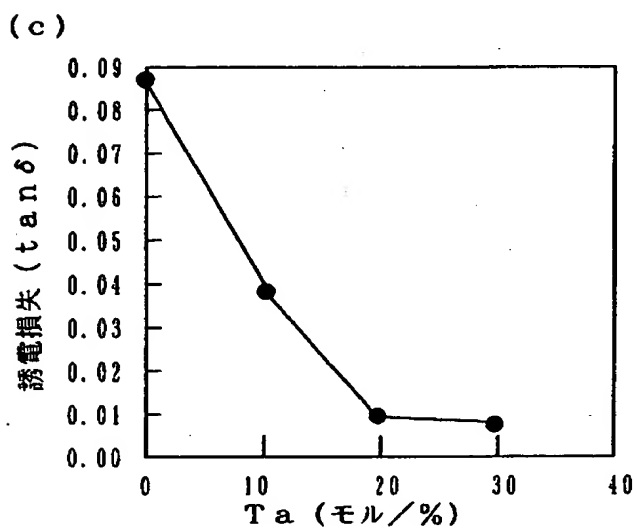
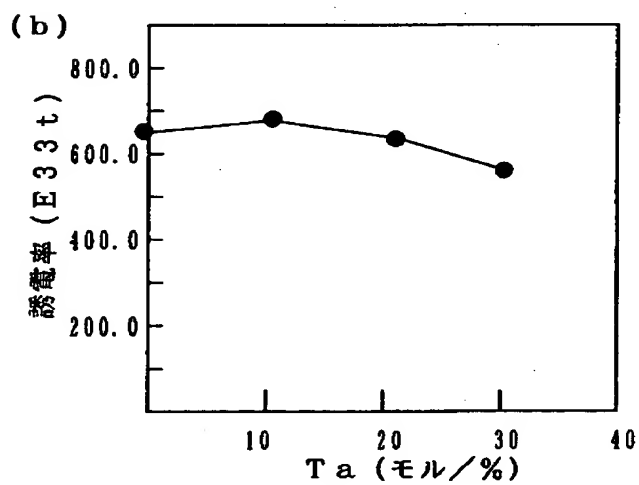
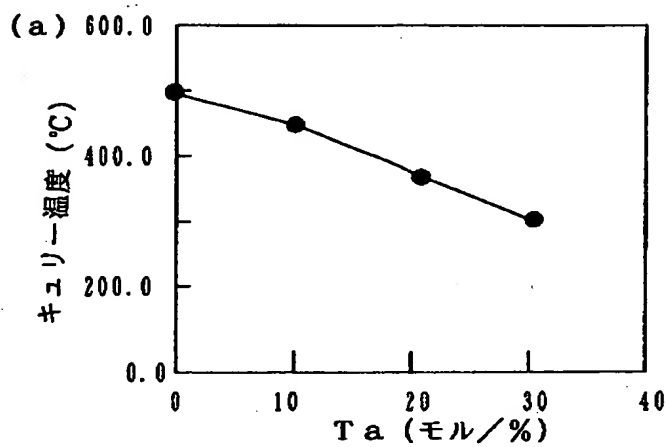
【図9(a)、(b)】



【図10(a)、(b)、(c)】



【図 11(a)、(b)、(c)】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 既存の常圧焼結法でもって作製可能な焼結性、経時安定性、温度安定性のよいニオブ酸系圧電材料を提供すること。

【解決手段】 組成式 $K_{1-x}Na_xNbO_3$ ($x=0\sim0.8$) で構成される固溶体に CuO を $0.001\sim5$ モル% の間で添加すると、焼結性がよく圧電特性の高い材料が作製できる。又、別に組成式 $Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}(Nb_{1-z}Ta_z)O_3$ ($x=0.05\sim0.2$ 、 $y=0\sim0.8$ 、 $z=0.1\sim0.4$) で構成される固溶体に Li 10 モル%、 Ta 2 モル% を各々添加すると温度特性の高い材料が作製できる。尚、これらは既存の常圧焼結法をもって作製する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003609]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
氏 名 株式会社豊田中央研究所